

5

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 67/36, 69/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26178</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00598</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1996 (13.02.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 06 555.7 24. Februar 1995 (24.02.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). DAHLHAUS, Jürgen [DE/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, FI, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00598</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1996 (13.02.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 06 555.7 24. Februar 1995 (24.02.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). DAHLHAUS, Jürgen [DE/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, FI, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00598</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1996 (13.02.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 06 555.7 24. Februar 1995 (24.02.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). DAHLHAUS, Jürgen [DE/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, FI, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: METHYL FORMIATE CONTINUOUS PRODUCTION PROCESS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON METHYLFORMIAT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A methyl formiate continuous production process is disclosed. Carbon monoxide and methanol are reacted under an increased pressure and at a high temperature in the presence of an alkaline metal methylate. The reaction is carried out under a pressure from 210 to 250 bar in the presence of 0.05 to 0.2 % by weight of an alkaline metal methylate in relation to the methanol used.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Methanol unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Alkalimetallmethylats, indem man die Umsetzung bei einem Druck von 210 bis 250 bar in Gegenwart von 0,05 bis 0,2 Gew.-% Alkalimetallmethylat, bezogen auf eingesetztes Methanol, vornimmt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Methanol unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Alkalimetallmethylat als Katalysator.

10

Das Prinzip dieser Herstellweise für Methylformiat ist lange bekannt.

- 15 Methylformiat wird in technischem Maßstab zu Ameisensäure verarbeitet. Dazu wird Methylformiat vor einer Hydrolysestufe destillativ vom Katalysator und höhersiedenden Nebenprodukten getrennt. Der bei der Destillation anfallende Destillationssumpf kann nicht in die Reaktion zurückgeführt werden. Er enthält im Falle der
- 20 Verwendung von Natriummethylat als Katalysator Natriumhydroxid, Natriumformiat, Natriumcarbonat und Natriumoxalat sowie weitere Verbindungen. Diese Salze müssen in kontinuierlich betriebenen Anlagen entsorgt werden, wodurch beträchtliche Kosten wegen der im Destillationssumpf enthaltenen organischen Verbindungen anfallen (Gehalt an Total Organic Carbon TOC), die in einer Kläranlage
- 25 abgebaut werden müssen.

- Die DE-A 926 785 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat aus Methanol und Kohlenmonoxid in Gegenwart von maximal
- 30 0,25 Gew.-% Natrium, entsprechend 0,59 Gew.-% Natriummethylat, bezogen auf eingesetztes Methanol. Die Schrift offenbart einen Reaktionsdruck von 300 bar. Die unter diesen Bedingungen erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten sind jedoch unbefriedigend. Nachteilig ist weiterhin, daß das anfallende Reaktionsgemisch zur Wärmeab-
- 35 führung außerhalb des Reaktors im Kreis gepumpt werden muß.

Die DE-A 11 47 214 lehrt die Aufspaltung des Kohlenmonoxidstroms bei der Herstellung von Methylformiat in zwei Teilströme, die dem Reaktor in verschiedener Höhe zugeführt werden.

40

- Nach der Lehre dieser Schrift werden 0,12 bis 0,3 mol-% Katalysator verwendet, entsprechend über 0,2 Gew.-% Natrium- bzw. 0,26 Gew.-% Kaliummethylat, bezogen auf eingesetztes Methanol. Der Reaktionsdruck beträgt 150 bis 200 bar. Nach längerer Betriebsdauer bilden sich auch bei dieser Betriebsweise Verkrustun-
- 45

gen durch Zersetzungsprodukte des Katalysators an Wärmetauschern und Reaktorwänden.

Die DE-A 43 09 731 betrifft eine Verfahrensweise, derzufolge Methanol und Kohlenmonoxid in einer Mischzone teilweise umgesetzt werden, das so erhaltene Gemisch mit Kohlenmonoxid gesättigt wird und die Umsetzung dann in einer Nachreaktionszone ohne weitere Zufuhr von Ausgangsverbindungen zu Ende geführt wird. Der Reaktionsdruck ist bevorzugt ein für Niederdruckverfahren typischer Druck von 40 bis 100 bar. Die Alkalimetallmethyllatkonzentration liegt vorzugsweise bei 0,4 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Methanol.

Die beschriebenen Reaktionsweisen führen zu dem oben beschriebenen Anfall an Destillationssumpf, der eine kostenintensive Entsorgung verlangt.

Es bestand daher die Aufgabe, die Entsorgungskosten für den genannten Destillationssumpf möglichst niedrig zu halten. Insbesondere sollte ein Weg gefunden werden, den Anfall organischer Salze in diesem Destillationssumpf zu vermindern.

Demgemäß wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung von Methanol und Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Alkalimetallmethyllat gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung bei einem Druck von 210 bis 250 bar in Gegenwart von 0,05 bis 0,2 Gew.-% Alkalimetallmethyllat, bezogen auf eingesetztes Methanol, vornimmt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird Kohlenmonoxid eingesetzt. Dieses kann mit inerten Gasen wie Stickstoff vermischt werden. Der Gehalt des Gemisches aus Kohlenmonoxid und inerten Gasen an Kohlenmonoxid beträgt aber vorzugsweise mindestens 93 Vol.-%. Um die hydrolytische Zersetzung des Katalysators gering zu halten, sollte der Wassergehalt des Gases weniger als 100 ppm betragen.

Als Katalysator dient ein Alkalimetallmethyllat wie Natriummethyllat. Bevorzugt wird Kaliummethyllat. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Methanol, eingesetzt. Der Katalysator wird zweckmäßigerweise in Methanol gelöst in die Reaktionszone gegeben.

Kohlenmonoxid, Methanol und Katalysator werden in der Reaktionszone vermischt, wobei eine gute Dispergierung des Gases eine schnelle Umsetzung ermöglicht. Beispielsweise kann das Gas durch eine Strahldüse in den Reaktor gegeben werden. Bevorzugt werden

Methanol und der Katalysator im Gegenstrom zum Kohlenmonoxid geführt. Der Kohlenmonoxidstrom kann dabei in zwei Teilströme aufgespalten werden, wie es in der DE-A 11 47 214 beschrieben ist.

- 5 Der Reaktionsdruck bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt 210 bis 250 bar. Bei geringerem Druck ist die Raum-Zeit-Ausbeute für eine wirtschaftliche Betriebsweise ungenügend, darüber steigt der technische Aufwand zur Druckhaltung unverhältnismäßig an. Bevorzugt ist ein Druck von 215 bis 230 bar. Die Temperatur kann 50 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 110°C betragen

Die molaren Verhältnisse der Ausgangsstoffe Methanol und Kohlenmonoxid können in weiten Grenzen variieren, beispielsweise 2:1 bis 0,5:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1.

- 15 Die Reaktion kann in Reaktoren wie senkrecht stehenden Reaktionsgefäßen, aber auch in Rohrreaktoren ablaufen. Senkrecht stehende Reaktoren mit innenliegenden Kühlsystemen oder Mantelkühlern sind besonders vorteilhaft. Die Reaktion kann in einem, vorteilhaft
20 aber in einer Kaskade von hintereinander geschalteten Reaktionsgefäßen vorgenommen werden. Diese Kaskade kann ein Temperaturprofil aufweisen mit der höchsten Temperatur im ersten und der niedrigsten im letzten Reaktionsgefäß.

- 25 Über die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor läßt sich der Umsatz der Reaktion steuern. Hohe Endumsätze verringern die Mengen von nach der Aufarbeitung in die Reaktion zurückzuführenden Ausgangsstoffen. Bewährt haben sich CO-Umsätze von 85 bis 99 %.

- 30 Die erfindungsgemäß erhaltene Reaktionslösung kann in an sich bekannter Weise aufgearbeitet werden. In der Regel schließt sich dabei an eine Entspannung und Restgasabtrennung eine Destillation der flüssigen Bestandteile an, wobei das so erhaltene Methanol in die Reaktion zurückgeführt werden kann. Methylformiat kann in
35 bekannter Weise zu Ameisensäure hydrolysiert werden.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen, die die Einsatzstoffkosten deutlich erniedrigen, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute von über 800 g/l·h bei Methylformiat-Endkonzentration von über 97 Gew.-% (vor Aufarbeitung)
40 erzielt werden.

- Der Anfall an organischen Salzen im Destillationssumpf geht beträchtlich zurück und erlaubt so eine kostengünstigere Entsorgung.
45

Weiterhin erlaubt die Verwendung von Kaliummethylat als Katalysator eine salzfreie Fahrweise, d.h. es kommt zu keinen Salzablagerungen an Wärmetauschern, Rohren oder Ventilen, wenn der während der Reaktion erzielte Gehalt der Reaktionslösung an Methylformiat 5 auf maximal 95 Gew.-% begrenzt wird.

Darüberhinaus wurde unerwarteterweise festgestellt, daß die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens im technischen Maßstab dazu führt, daß aufgrund der im Vergleich zum Stand der Technik 10 wesentlich seltener auftretenden Verkrustungen von Wärmetauschern, Rohrleitungen und Ventilen die für ihre Beseitigung notwendigen Abstellzeiten der Anlage erheblich reduziert werden konnten. Das führt umgekehrt zu einer höheren Verfügbarkeit der Anlage und somit zu einer höheren Jahreskapazität.

15

Beispiele

Beispiele 1 bis 6

20 Vier seriell geschaltete Rohrreaktoren (2 m x 45 mm, V = 3,15 l) wurden von unten nach oben betrieben. Kohlenmonoxid wurde über eine Strahldüse in den ersten Reaktor dosiert. Die Reaktoren hatten ein innenliegendes Wärmetauscherrohr. Die Ausgangsverbindungen konnten in jeden Reaktor einzeln dosiert werden. Das Reaktionsgemisch konnte nach jedem einzelnen Reaktor entnommen werden. 25 Der Katalysator wurde in Methanol gelöst in Reaktor 1 (R1) dosiert, Methanol wurde in R1 gegeben. Der Reaktionsdruck betrug 220 bar.

30 Die folgende Tabelle gibt die wesentlichen Daten der Reaktion wieder. CO wurde entweder in R1 oder sowohl in R1 wie auch in Reaktor 2 (R2) gegeben.

Der Austrag wurde gaschromatographisch und naßanalytisch auf den 35 Gehalt an Methylformiat analysiert. Der Umsatz ist bezogen auf eingesetztes Methanol. RZA steht für Raum-Zeit-Ausbeute, bezogen auf das Gesamtvolumen aller jeweils eingesetzten Reaktoren. NaOMe steht für Natriummethylat, KOMe für Kaliummethylat und MeFo für Methylformiat. Die nach der Destillation anfallende Salzmenge war 40 gegenüber Versuchen mit höheren Katalysatorkonzentrationen deutlich reduziert.

Bsp Nr.	Zahl der Reaktoren	CO [l/h]		MeOH [kg/h]	Kat. [Gew.-%]	T [°C] gemessen in der Mitte des Reaktors			MeFo im Austrag [Gew.-%]	Umsatz [%]	RZA [kg/l·h]
		R1	R2			R1	R2	R3			
1	4	2400	-	3,50	0,11 NaOMe	100	90	90	98,0	96,3	0,53
2	4	3350	500	4,80	0,16 NaOMe	100	90	90	97,2	94,9	0,71
3	3	4750	-	4,91	0,20 NaOMe	100	85	80	97,9	96,1	0,96
4	3	3510	-	5,27	0,13 NaOMe	100	90	85	88,2	80,0	0,86
5	3	4750	-	5,20	0,12 NaOMe	100	90	80	75,1	61,7	0,65
6	2	3000	-	4,80	0,15 NaOMe	100	90	-	80,9	69,3	0,68
7	2	2509	-	4,80	0,15 NaOMe	100	96	-	74,4	60,8	0,59
8	2	2140	-	2,32	0,14 NaOMe	95	80	-	96,2	93,1	0,66
9	2	3003	-	4,09	0,12 NaOMe	95	80	-	84,1	73,8	0,61
10	3	3975	655	4,89	0,20 KOMe	100	90	65	98,2	96,7	0,96
11	2	1333	947	2,42	0,17 KOMe	95	80	-	94,6	90,3	0,67
12	2	1380	623	2,38	0,14 KOMe	95	80	-	88,5	80,4	0,59
13	1	2789	-	2,89	0,19 KOMe	80	-	-	95,3	91,5	0,81

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Methylformiat
5 durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Methanol unter erhöhtem
Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Alkalime-
tallmethylats, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung
bei einem Druck von 210 bis 250 bar in Gegenwart von 0,05 bis
0,2 Gew.-% Alkalimetallmethylat, bezogen auf eingesetztes Me-
10 thanol, vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
bei einem Druck von 215 bis 230 bar arbeitet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man bei einer Temperatur von 50 bis 150°C arbeitet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man Kaliummethylat als Katalysator verwendet.
20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 96/00598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C67/36 C07C69/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,B,11 47 214 (BASF AG) 16 March 1961 cited in the application see column 2, line 49 - column 3, line 21 see column 3, line 39 - line 46 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 1996

Date of mailing of the international search report

15.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Intern. Application No
PCT/EP 96/00598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B-1147214		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/00598

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C67/36 C07C69/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,B,11 47 214 (BASF AG) 16.März 1961 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 21 siehe Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 46 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Mai 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15 -05- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/00598

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-B-1147214		KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.